

Requested document: [EP649890 click here to view the pdf document](#)

## Heat-curable coating composition.

Patent Number: EP0649890

Publication date: 1995-04-26

Inventor(s): KAPLAN ANDREAS DR RER NAT (CH); HOPPE MANFRED DR RER NAT (CH)

Applicant(s): INVENTA AG (CH)

Requested Patent: [EP0649890](#), [A3](#), [B1](#)

Application Number: EP19940116573 19941020

Priority Number(s): DE19934335845 19931020

IPC Classification: C09D167/00

EC Classification: C09D167/00+C5

Equivalents: [CZ9402574](#), [DE4335845](#), [ES2161737T](#), [FI104377B](#), [FI944879](#), [JP7179812](#)

Cited Documents: [EP0322834](#); [WO9114745](#); [EP0107888](#)

### Abstract

The invention relates to a heat-curable coating system which contains no epoxide groups and is based on carboxyl-functional polyester resins and ss-hydroxyalkylamides and, if desired, further conventional additives, the coating system containing as binder resin (a) at least one saturated polyester having an acid number of 15 to 75 mg of KOH/g, an OH number of not more than 10 mg of KOH/g and a glass transition temperature of greater than 45 DEG C, which is composed of aliphatic diols and more than 80 mol% of isophthalic acid, and as crosslinking agent (b) at least one hydroxyalkylamide having at least two hydroxyalkyl groups. The invention also relates to a process for the preparation of heat-curable coating systems which contain no epoxide groups and are based on carboxyl-functional polyester resins, in which components a), b) and, if desired, further conventional additives of the coating system according to claims 1 to 11 are mixed in the melt at from 80 to 130 DEG C, discharged, granulated, ground and then screened to a particle size of less than 90 mu m. The invention relates finally to the use of the coating system.

Data supplied from the [esp@cenet](#) database - I2



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 649 890 A2**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **94116573.0**

(51) Int. Cl.<sup>8</sup>: **C09D 167/00**

(22) Anmeldetag: **20.10.94**

(30) Priorität: **20.10.93 DE 4335845**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**26.04.95 Patentblatt 95/17**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH DE DK ES FR GB IT LI NL SE**

(71) Anmelder: **EMS-INVENTA AG**  
**Selnastrasse 16**  
**CH-8001 Zürich (CH)**

(72) Erfinder: **Hoppe, Manfred, Dr. rer. nat.**  
**Plantaweg 4**  
**CH-7000 Chur (CH)**  
Erfinder: **Kaplan, Andreas, Dr. rer. nat.**  
**Wiesenthalstrasse 29**  
**CH-7000 Chur (CH)**

(54) **Wärmehärtbares Beschichtungs-System.**

(57) Die Erfindung betrifft ein wärmehärtbares, epoxidgruppenfreies Beschichtungs-System auf Basis von Carboxylfunktionellen Polyesterharzen und  $\beta$ -Hydroxyalkylamiden sowie gegebenenfalls weiteren üblichen Additiven, wobei das Beschichtungssystem als Bindemittelharz (a) mindestens einen gesättigten Polyester mit einer Säurezahl von 15 bis 75 mg KOH/g, einer OH-Zahl von maximal 10 mg KOH/g und einer Glasumwandlungstemperatur von grösser als 45°C, welcher aus aliphatischen Diolen und mehr als 80 Mol-% Isophthalsäure aufgebaut ist, und als Vernetzer (b) mindestens ein Hydroxyalkylamid mit mindestens zwei Hydroxyalkylgruppen, enthält.

Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung von wärmehärtbaren, epoxidgruppenfreien Beschichtungssystemen auf Basis von carboxylfunktionellen Polyesterharzen, wobei die Komponenten a), b) und gegebenenfalls weitere übliche Additive des Beschichtungssystems gemäss Anspruch 1 bis 11 in der Schmelze bei 80 bis 130°C gemischt, ausgetragen, granuliert, gemahlen und auf eine Korngrösse von kleiner als 90  $\mu$ m abgesiebt werden.

Die Erfindung betrifft schliesslich die Verwendung des Beschichtungssystems.

EP 0 649 890 A2

## EP 0 649 890 A2

Die Erfindung betrifft epoxidfreie wärmehärtbare, besonders witterungsbeständige Beschichtungssysteme auf der Basis von carboxylfunktionellen Polyesterharzen und  $\beta$ -Hydroxyalkylamiden, deren Herstellung und Verwendung sowie Schutzschichten aus diesen Beschichtungssystemen.

Wärmehärtbare Pulverlacke geben bei der Applikation keine organischen Lösungsmittel ab und besitzen deshalb gegenüber Flüssiglacken eindeutig ökologische Vorteile. Die Vernetzung in der Wärme erfolgt über Polyadditions- oder Polykondensationsreaktionen zwischen den in den Bindemittelsystemen enthaltenen funktionellen Gruppen. Typische Bindemittelsysteme sind Epoxidharze/Härter, Polyester/Epoxide, Polyester/Isocyanate, Acrylate/Epoxide, Acrylate/Isocyanate, Acrylate/ Dicarbonsäuren u.a. Diese Bindemittelsysteme unterscheiden sich neben den lacktechnischen Eigenschaften besonders auch in der Beständigkeit bei Aussenwitterung von einander und es hat deshalb nicht an Bemühungen gefehlt, Bindemittelsysteme für Pulverlacke zu entwickeln, die eine besonders gute Aussenwitterungsbeständigkeit aufweisen. Die günstigsten Ergebnisse liefern hier Pulverlacke auf Basis von Acrylat-Systemen, doch besitzen diese nur ungenügende lacktechnische Eigenschaften oder verursachen eine nicht akzeptable Kontaminierung anderer Pulverlackssysteme, weshalb sie nur sehr beschränkt eingesetzt werden.

In der deutschen Patentschrift DE 21 63 962 werden Polyester/Epoxid-Pulverlacke mit nur 4 bis 25 Gew% Polyepoxidharz vorgeschlagen, die aufgrund des geringen Polyepoxidgehaltes eine verbesserte Aussenwitterungsbeständigkeit aufweisen sollen. Die in dieser Patentschrift beschriebenen festen Polyesterharze mit einer Säurezahl von 30 bis 100 bestehen aus dem Reaktionsprodukt eines Anhydrids einer wenigstens dreibasischen, organischen Carbonsäure oder einer Mischung dieses Anhydrids mit bis zu 50 Mol% eines Anhydrids einer zweibasischen, gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen, aromatischen oder cycloaliphatischen Carbonsäure und eines Polyesterharzes mit einer Hydroxylzahl von 15 bis 50. Die zur Herstellung dieses Polyesterharzes verwendeten aromatischen Carbonsäuren umfassen o-Phthalsäure, Terephthalsäure, Isophthalsäure oder deren Ester mit niedrigen aliphatischen Alkoholen sowie bis zu 10 Mol% mehrbasische, aliphatische Carbonsäuren, wie z.B. Adipinsäure, oder dreibasische, aromatische Carbonsäuren, wie z.B. Trimellithsäure oder Pyromellithsäure. Die bevorzugte zweiwertige aromatische Carbonsäure ist Terephthalsäure.

Die verwendeten Diöle umfassen alkoxyliertes 4,4-Isopropylidendiphenol, wobei die durchschnittliche Anzahl der Oxyethylen- oder Oxypropylengruppen 2 bis 6 beträgt, Glycidylester und/oder zweiwertige Alkohole, wie z.B. 2,2-Dimethylpropanediol-1,3, Propylenglykol-1,2, 1,4-Cyclohexandimethanol, Ethylenglykol oder Diethylenglykol. Weiterhin können bis zu 10 Mol% aliphatische, dreiwertige oder mehrwertige Alkohole, wie z.B. Trimethylolpropan oder Pentaerythrit verwendet werden.

Die Herstellung des hydroxylfunktionellen Polyesterharzes erfolgt nach bekannten Verfahren durch Erhitzen sämtlicher Reaktionsteilnehmer unter Rühren bis zu einer Temperatur von ca. 240 °C und Entfernen des während der Vernetzungsreaktion gebildeten Wassers, gegen Ende der Reaktion unter Vakuum. Die Umsetzung des so erhaltenen Hydroxylgruppen enthaltenen Polyesterharzes mit dem Anhydrid der mehrbasischen Carbonsäure zu einem carboxylfunktionellen Polyesterharz erfolgt dann während 1 bis 3 Stunden bei 180 bis 250 °C unter einer inerten Gas-Atmosphäre.

Als Polyepoxidverbindung wird bevorzugt Trisglycidylisocyanurat (TGIC) verwendet.

Die Patentschrift DE 26 18 729 beschreibt hitzehärtbare Pulverlacke aus carboxylierten Polyesterharzen und Epoxidverbindungen, wobei die verwendeten carboxylierten Polyesterharze die gleichen Monomerkomponenten, wie im DE 21 63 962 beschrieben, enthalten, sich jedoch im Herstellverfahren unterscheiden. Nach DE 26 18 729 wird die mindestens dreibasische, aromatische Carbonsäure bereits während der ersten Stufe, d.h. während der Herstellung des Hydroxylgruppen enthaltenen Polyesterharzes eingebaut und die Umsetzung zum carboxylfunktionellen Polyesterharz erfolgt anschliessend durch Reaktion mit Isophthalsäure. Der Vorteil dieses Verfahrens wird mit verbesserten Verlauf- und lacktechnischen Eigenschaften daraus hergestellter Pulverlacke begründet.

Eine andere Patentschrift, US-P 4 379 895, beschreibt ebenfalls die Herstellung sogenannter säureverkappter Polyesterharze für Polyester/Epoxid-Pulverlacke unter Verwendung der gleichen Monomerkomponenten wie in den obengenannten Patentschriften vorgeschlagen. Die Unterscheidung liegt auch hier im wesentlichen nur im Herstellverfahren.

Obwohl sämtliche bisher angeführten Patentschriften auch die Mitverwendung von Isophthalsäure als Monomerkomponente beschreiben, wird als aromatische Carbonsäure bevorzugt Terephthalsäure verwendet und es fehlt jeder Hinweis darauf, dass durch die bevorzugte Verwendung von Isophthalsäure Polyester/Epoxid-Pulverlacke mit wesentlich verbesserter Witterungsbeständigkeit erhalten werden können. Ein Hindernis waren die bei Verwendung von Isophthalsäure im Vergleich zu Terephthalsäure sehr viel schlechteren lacktechnischen Eigenschaften, insbesondere die ungenügende Schlagfestigkeit.

Die deutsche Offenlegungsschrift DE 40 32 855 beansprucht nun Pulverlacke mit guter UV-Beständigkeit in Kombination mit guten mechanischen Eigenschaften nach relativ kurzen Härtingszeiten, umfassend

## EP 0 649 890 A2

ein Polyesterharz mit einer Säurezahl von 15 bis 70 und einer Hydroxylzahl kleiner als 10, eine Polyepoxidverbindung und übliche Additive. Das Polyesterharz besteht im wesentlichen aus Dicarbonsäuren, Glykolen und Monomeren der Funktionalität 3 oder höher, wobei als Dicarbonsäuren mindestens 15 Mol% Isophthalsäure und mindestens 5 Mol% 1,4-Cyclohexandicarbonsäure und als Glykole mindestens 50 Mol% verzweigte, aliphatische Glykole mit 5 bis 11 Kohlenstoffatomen und höchstens 50 Mol% aliphatische Glykole mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen verwendet werden und worin die Monomeren mit einer Funktionalität von 3 oder höher in einer Menge von höchstens 8 Mol% der Dicarbonsäure plus Glykole enthalten sind. Besonders gute Ergebnisse werden mit 75 bis 90 % IPS und 10 bis 25 Mol% 1,4-Dicyclohexandicarbonsäure erhalten.

Das als Vernetzungsmittel vorgeschlagene Epoxidharz besitzt eine Funktionalität von 2 oder mehr, und es werden vorzugsweise Epoxidverbindungen ohne phenolische Kohlenstoff-Sauerstoffbindung verwendet, da diese Bindung besonders lichtempfindlich ist. Bevorzugte Polyepoxidverbindungen sind daher Trisglycidylisocyanurat (TGIC), Diglycidylterephthalat oder Diglycidylhexahydrophthalat.

In einer anderen Patentschrift, EP 0 522 648 A1, werden witterungsbeständige Pulverlacke aus glycidfunktionellen Acrylaten und carboxylfunktionellen Polyesterharzen mit ähnlicher Zusammensetzung, wie in DE 40 32 855 beschrieben, vorgeschlagen. Derartige Pulverlacken genügen jedoch aufgrund der ungenügenden mechanischen Eigenschaften und der Kontaminiergefahr nicht den Anforderungen des Marktes.

Ebenfalls witterungsstabile Pulverlacke auf Basis von carboxylfunktionellen Polyesterharzen und Polyepoxidverbindungen, wie z.B. Trisglycidylisocyanurat (TGIC), werden in der Patentschrift US-P 5 097 006 und EP 0 561 102 beschrieben. Die hier verwendeten Polyesterharze bestehen aus vorwiegend Cyclohexandicarbonsäure, 10 bis 100 Mol-% cycloaliphatischen Diolen, vorzugsweise hydriertem Bisphenol A oder Gemischen davon und 90 bis 0 Mol% verzweigten Glykolen oder Polyolen mit bis zu 12 Kohlenstoffatomen, z.B. 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol.

Der wesentliche Nachteil sämtlicher zur Herstellung witterungsbeständiger Pulverlacken angeführten Patentschriften ist jedoch die Verwendung von Polyepoxidverbindungen, vorzugsweise Trisglycidylisocyanurat (TGIC), als Vernetzer. Polyepoxidverbindungen und besonders TGIC besitzen aber ein hohes toxisches Potential und sind deshalb in Pulverlacken, die sich ansonsten durch ihre hervorragende ökologischen und toxikologischen Eigenschaften auszeichnen, nicht mehr akzeptiert.

In US-P 4 076 917 werden epoxidfreie Bindemittelsysteme aus carboxylfunktionellen Polymeren, die jedoch keine Esterbindungen enthalten, und  $\beta$ -Hydroxyalkylamiden beschrieben, und es wird u.a. auch auf die Verwendungsmöglichkeit derartiger Bindemittelsysteme als Pulverlack verwiesen. Die Vernetzung erfolgt durch Reaktion der  $\beta$ -ständigen Hydroxylgruppen des Alkanolamids mit Carboxylgruppen. Im Vergleich zu Polyepoxidverbindungen sind  $\beta$ -Hydroxyalkylamide toxikologisch absolut unbedenklich. Zur Erreichung sehr guter Witterungsbeständigkeiten sind jedoch ähnlich wie bei der Verwendung von TGIC, carboxylfunktionelle Polyester erforderlich, die als Dicarbonsäure vorzugsweise Isophthalsäure enthalten und dadurch nur ungenügende mechanische Eigenschaften aufweisen.

In der WO-PS 91/14745 werden witterungsstabile Pulverlacke aus carboxylfunktionellen Polyesterharzen mit hohem Isophthalsäureanteil und aus  $\beta$ -Hydroxyalkylamiden als Vernetzer beschrieben, die mit semikristallinen Polyestern mit einer Säurezahl zwischen 10 und 70 m KOH/g modifiziert sind, um die ungenügenden mechanischen Eigenschaften zu verbessern. Die niedrige Glasumwandlungstemperatur der semikristallinen Polyester bewirkt jedoch eine unzureichende Lagerstabilität solcher Pulverlacke. Darüberhinaus wird bereits durch geringe Anteilsmengen Terephthalsäure im semikristallinen Polyester die UV-Beständigkeit der Beschichtungssysteme verringert.

Nach dem Stand der Technik wird also bisher kein Bindemittelsystem vorgeschlagen, dass die Anforderungen hinsichtlich Toxizität, erhöhte Witterungsbeständigkeit, genügender Lagerstabilität und gute lacktechnische Eigenschaften in einem Produkt vereinigt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein toxikologisch unbedenkliches Beschichtungssystem bereitzustellen, das möglichst alle Anforderungen an die Witterungsbeständigkeit, guter Lagerstabilität und die Verlaufs- und mechanischen Eigenschaften in hohem Masse erfüllt.

Gelöst wurde diese Aufgabe durch die Entwicklung eines wärmehärtbaren, epoxidgruppenfreien, witterungsbeständigen Beschichtungs-Systems auf Basis von carboxylfunktionellen Polyesterharzen und  $\beta$ -Hydroxyalkylamiden mit sehr guten lacktechnischen Eigenschaften, ausgezeichneten Verlaufeigenschaften und mit guter Lagerstabilität nach den kennzeichnenden Merkmalen des Anspruchs 1 bzw. durch das Verfahren nach Anspruch 11 bzw. durch die Verwendung nach den Ansprüchen 12 und 13 bzw. durch die Schutzschicht nach Anspruch 14.

Die Erfindung betrifft im speziellen ein Beschichtungssystem aus mindestens einem spezifischen gesättigten Polyester als Bindemittel-Harz a), welcher sich dadurch in besonderer Weise auszeichnet, dass

## EP 0 649 890 A2

er aus aliphatischen Diolen und vorwiegend Isophthalsäure aufgebaut ist, welche durch nicht mehr als 20 Mol-%, bezogen auf die gesamte Säuremenge, andere aliphatische oder cycloaliphatische Dicarbonsäuren oder Polycarbonsäuren oder deren Anhydride ersetzt sein darf und  $\beta$ -Hydroxyalkylamide als Vernetzer b).

- Das Polyesterharz a) hat eine Säurezahl von 15 bis 75 mg KOH/g, eine OH-Zahl von maximal 10 mg KOH/g und eine Glasumwandlungstemperatur von grösser als 45 °C. Der Vernetzer b) ist mindestens ein  $\beta$ -Hydroxyalkylamid mit mindestens zwei  $\beta$ -Hydroxyalkylamidgruppen. Im Beschichtungssystem können die für die Herstellung und die Verwendung von Pulverlacken üblichen Additive (c) zusätzlich vorhanden sein.

- Die Diöle des Polyesterharzes bestehen zu 0 bis 10 Mol-% der gesamten Diölmenge aus mindestens einem linearen Diol mit mindestens 4 C-Atomen und zu mindestens 50 Mol-% aus mindestens einem verzweigten aliphatischen Diol mit mindestens 4 C-Atomen sowie zu maximal 50 Mol-% aus mindestens einem linearen aliphatischen Diol mit weniger als 4 C-Atomen und/oder mindestens einem cycloaliphatischen Diol, wobei der gesättigte Polyester als weitere Bausteine 2 bis 8 Mol-%, bezogen auf die gesamte Säure- und Diölmenge, mindestens eines Monomers mit einer Funktionalität von mindestens 3 enthält.

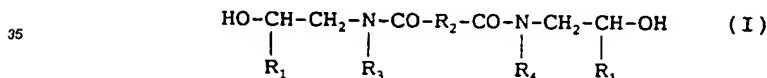
- Diese Monomere sind bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe Polycarbonsäuren, deren Anhydride und Polyole, ihr Anteil liegt vorteilhafterweise zwischen 3 und 6 Mol-%.

Bevorzugte Monomere mit einer Funktionalität von mindestens 3 sind beispielsweise 3-basische aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Carbonsäuren oder deren Anhydride. Dabei ist Trimellithsäureanhydrid besonders bevorzugt. Polyole sind beispielsweise Trimethylolpropan, Trimethyloläthan, Glycerin und Tris-(2-hydroxyethyl)-isocyanurat, wovon Trimethylolpropan bevorzugt ist.

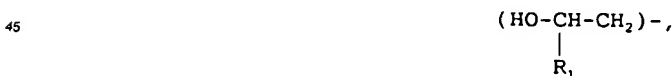
- Das carboxylfunktionelle Polyesterharz ist aus mindestens 80 Mol-% Isophthalsäure und maximal 20 Mol-% einer oder mehrerer aliphatischer oder cycloaliphatischer Dicarbonsäuren aufgebaut, wobei aliphatische Dicarbonsäuren mit 6 bis 22 C-Atomen, wie Adipinsäure, Azelainsäure, Sebazinsäure und Dodecandisäure bevorzugt sind. Bevorzugte cycloaliphatische Säuren sind Cyclohexandicarbonsäuren. In einer bevorzugten Ausführungsform werden die Polyesterharze aus mindestens 2, bevorzugt aber 3 bis 7 Mol-% linearer aliphatischer Diöle mit mindestens 4 C-Atomen aufgebaut, wobei Hexandiol-1,6 und Diöle mit 12 bis 20 C-Atomen besonders und ganz besonders solche mit 13 bis 15 C-Atomen bevorzugt sind. Bevorzugtes verzweigtes Diol mit mehr als 4 C-Atomen ist das 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol.

- Eine besonders vorteilhafte Diölzusammensetzung besteht aus 3-7 Mol-% linearer Diöle mit mindestens 4 C-Atomen, mindestens 75 Mol-% verzweigter Diöle mit mindestens 4 C-Atomen sowie maximal 22 Mol-% linearer Diöle mit weniger als 4 C-Atomen.

Die  $\beta$ -Hydroxyalkylamide als Vernetzermponente b) müssen mindestens zwei  $\beta$ -Hydroxyalkylamidgruppen pro Molekül enthalten und sind im wesentlichen durch die allgemeine Formel (I) charakterisiert:



- in der  
 $\text{R}_1$  gleiche oder verschiedene Alkylreste mit 1 bis 4 C-Atomen oder Wasserstoff,  
 $\text{R}_2$  ein aliphatischer, cycloaliphatischer, araliphatischer oder aromatischer Rest,  
 $\text{R}_3$  und  $\text{R}_4$



- oder gleiche oder unterschiedliche Alkylreste mit 1 bis 4 C-Atomen oder Wasserstoff sind.  
 Für die Verwendung in Pulverlacken bevorzugte  $\beta$ -Hydroxyalkylamide sind:

- Bis[N,N'-di( $\beta$ -hydroxyethyl)]-adipamid oder Bis[N,N'-di( $\beta$ -hydroxypropyl)]-adipamid

Besonders bevorzugt wird Bis[N,N'-di( $\beta$ -hydroxyethyl)]-adipamid. Es kann als technisches Produkt noch geringe Anteile an Di- und Trimeren enthalten. Oberhalb 140 °C vernetzt es rasch mit dem Bindemittelharz, den carboxylfunktionellen Polyesterharzen, und ergibt sehr gute lacktechnische Eigenschaften.

- Zur Erreichung guter lacktechnischer Eigenschaften werden pro Carboxylgruppe des carboxylfunktionellen Polyesterharzes 0,5 bis 1,5, vorzugsweise 0,8 bis 1,2  $\beta$ -Hydroxyalkylamidgruppen benötigt.

Bei den für die Herstellung und die Verwendung von Pulverlacken üblichen Additiven (C) handelt es sich um Pigmente, Füllstoffe, Verlauf- und Entgasungshilfsmittel, Hitze-, UV- und/oder HALS-Stabilisatoren

## EP 0 649 890 A2

oder Tribo-Additive sowie erforderlichenfalls um Mattierungsadditive, wie z.B. Wachse.

Die Herstellung der erfindungsgemässen carboxylfunktionellen Polyesterharze erfolgt nach bekannter Art durch gemeinsames Erhitzen sämtlicher monomeren Komponenten in Anwesenheit üblicher Veresterungskatalysatoren auf eine Temperatur bis ca. 250 °C und Abtrennen des entstandenen Reaktionswassers oder nach einem zweistufigen Verfahren, bei welchem in einer ersten Stufe in Gegenwart eines Polyolüberschusses ein hydroxylfunktioneller Polyester gebildet wird und in einer zweiten Stufe dieser mit einer oder mehreren mehrbasischen Carbonsäuren oder deren Anhydride zu einem carboxylfunktionellen Polyesterharz umgesetzt wird.

Die Herstellung der erfindungsgemässen Beschichtungssysteme erfolgt vorzugsweise in der Schmelze durch gemeinsame Extrusion sämtlicher Komponenten des Beschichtungssystems bei Temperaturen zwischen 80 bis 130 °C. Das Extrudat wird anschliessend abgekühlt, gemahlen und auf eine Korngrösse kleiner als 90 µm abgesiebt. Grundsätzlich sind auch andere Verfahren zur Herstellung der Beschichtungssysteme geeignet, wie z.B. Vermischen der Komponenten in Lösung und anschliessende Ausfällung oder destillative Entfernung der Lösemittel, doch besitzen diese Verfahren keine praktische Bedeutung.

Die Applikation der erfindungsgemässen Beschichtungssysteme erfolgt nach den für Pulverlacke üblichen Verfahren, z.B. mittels elektrostatischer Pulversprühvorrichtungen nach dem triboelektrischen oder Corona-Verfahren oder nach den Wirbelbett-Verfahren etc.

Die erfindungsgemässen wärmehärtbaren epoxidgruppenfreien Beschichtungssysteme besitzen gute Lagerstabilität und zeigen nach Vernetzung bei 150 bis 200 °C sehr gute Verlaufs- und mechanische Eigenschaften. Sie zeichnen sich durch eine aussergewöhnlich gute Witterungs- und UVB-Beständigkeit aus und sind zudem toxikologisch absolut unbedenklich. Sie vereinigen also gegenüber dem Stand der Technik in idealer Weise die Anforderungen, die an ökologisch einwandfreie Beschichtungs-Materialien gestellt werden.

Entgegen den Erfahrungen aus dem Stand der Technik zeigen die erfindungsgemässen Beschichtungssysteme sehr gute mechanische Eigenschaften in Kombination mit gutem Verlauf trotz des hohen Anteils an Isophthalsäure, der jedoch für eine hohe Witterungsbeständigkeit unerlässlich ist.

Das wird insbesondere durch die Kombination von hohen Impact-Werten I10' resp. I 20' von mindestens 150, insbesondere mindestens 160 und QUV-Werten von mindestens 550 belegt, wie sie die Ergebnisse der Beispiele 1 bis 16 in Tabelle 1a und 1b zeigen.

Die Herstellung und die Eigenschaften der carboxylfunktionellen, spezifischen Polyesterharze sowie der Beschichtungssysteme werden durch die folgenden Beispiele dargestellt:

#### Beispiel 1 (2-Stufenverfahren)

In einen 2 l Veresterungsreaktor, versehen mit Temperaturfühler, Rührer, Rückflusskolonne und Destillationsbrücke, werden alle Diöle vorgelegt und bei 140 °C unter einer während der ganzen Reaktion aufrechterhaltenen inerten Stickstoffatmosphäre aufgeschmolzen. Unter Rühren werden die weniger reaktiven Disäuren (Molverhältnis Disäure / Diol ca. 1 : 1.12) sowie gegebenenfalls ein Veresterungskatalysator zugegeben und die Innentemperatur wird schrittweise auf 235 °C erhöht. Die Reaktion wird fortgesetzt, bis kein Destillat mehr entsteht und die Säurezahl weniger als 10 mg KOH/g beträgt. Danach werden die reaktiveren Disäuren zugegeben und die Veresterung wird bis zum Erreichen der gewünschten Säurezahl fortgesetzt. Ein Teil dieser zweiten Stufe wird eventuell unter vermindertem Druck (< 100 mbar) durchgeführt.

#### Beispiel II (1-Stufenverfahren)

In einen 2 l Veresterungsreaktor, versehen mit Temperaturfühler, Rührer, Rückflusskolonne und Destillationsbrücke, werden alle Diöle vorgelegt und bei 140 °C unter einer während der ganzen Reaktion aufrechterhaltenen inerten Stickstoffatmosphäre aufgeschmolzen. Sind alle Disäuren in ähnlichem Masse aktiv, werden alle Säuren sowie gegebenenfalls ein Veresterungskatalysator unter Rühren zugegeben und die Innentemperatur wird schrittweise auf 235 °C erhöht. Die Reaktion wird solange fortgesetzt, bis kein Destillat mehr entsteht und die gewünschte Säurezahl erreicht ist. Der letzte Teil dieses Verfahrens wird eventuell unter vermindertem Druck (< 100 mbar) durchgeführt.

#### Herstellung der Beschichtungssysteme

Für sämtliche in Tabelle 1 beschriebenen Polyesterharze wurde die nachfolgende Formulierung verwendet:

## EP 0 649 890 A2

542,8 Gew.T	Polyesterharz
47,2 Gew.T	Primid XL-552 <sup>1)</sup>
400,0 Gew.T	Titandioxid Kronos 2160
8,0 Gew.T	Resiflow PV 88 <sup>2)</sup>
2,0 Gew.T	Benzoin
100,0 Gew.T	

1) Bis[N,N'-di( $\beta$ -hydroxyethyl)]adipamid Handelsprodukt der Fa. Röhm & Haas

2) Verlaufmittel auf Polyacrylat-Basis, Handelsprodukt der Fa. Worlé-Chemie GmbH

Die Formulierungsbestandteile werden in einem Henschel-Mischer bei 700 Upm während 30 Sek. trocken gemischt und anschließend auf einem Buss-Co-Knetter (PLK 46) bei einer Manteltemperatur von 100 °C, gekühlter Schnecke und einer Schneckenumdrehung von 150 Upm extrudiert. Das Extrudat wird gekühlt, gemahlen und auf kleiner als 90  $\mu$ m abgesiebt.

Die lacktechnischen Prüfungen erfolgen auf mit Trichlorethan entfetteten Stahlblechen (Dicke 0,8 mm) bei einer Einbrenntemperatur von 180 °C und einer Lackfilmdicke von 60 bis 80  $\mu$ m.

Tabelle 1a

Beispiel	1	2 (Vgl.)	3 (Vgl.)	4	5	6	7	8	9
TPS		10.0	10.0						
IPS	88.0	78.0	88.0	98.0	88.0	90.0	86.0	98.0	87.0
ADI									
CHDS	10.0	10.0			10.0	10.0	10.0		10.0
TMA	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0		4.0	2.0	3.0
NPG	82.8	82.9	83.0	82.8	87.8	78.9	86.9	88.0	84.9
EG									
HD	5.0	5.0	5.0	5.0		5.0	5.0		5.0
C <sub>12-14</sub> Diol									
TMP	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	4.0		2.0	1.0
SZ	48	51	52	51	51	50	51	51	50
SV	11	21	29	14	12	14	11	19	18
TG <sub>PES</sub>	58	59	62	61	62	58	57	66	58
TG <sub>PL</sub>	55	56	59	58	59	55	54	62	54
I 10'	160	160	160	160	160	160	160	160	160
I 20'	160	160	160	160	160	160	160	160	160
E 10'	10	10	10	9.9	3.4	10	10	2.8	10
E 20'	10	10	10	9.9	4.1	10	10	3.5	10
VERL	1-2	2-3	3-4	3-4	2	4-5	1	3-4	1-2
QUV	740	580	560	730	755	770	540	760	590

## EP 0 649 890 A2

Tabelle 1b:

=====

5	Beispiel	10	11	12	13	14	15	16	17 (Vgl.)	18 (Vgl.)	19 (Vgl.)
	TPS								84.0		John- acryl scx-817  1)  Poly- ester- harz ge- mäss DE 40 32 855
10	IPS	89.0	87.0	89.0	98.0	93.0	83.0	100	14.0	ca. 90	
	ADI					5.0			2.0	ca. 10	
	CHDS	10.0	10.0	10.0			15.0				
15	TMA	1.0	3.0	1.0	2.0	2.0	2.0				
	NPG	81.0	81.9	84.0	80.6	84.9	87.8	79.2	87.8		
20	EG								7.0		
	HD	5.0	5.0	5.0		3.0		5.0			
	C <sub>12-14</sub> Diol				7.0						
25	TMP	3.0	3.0	1.0	2.0	2.0	2.0	4.0		ca. 6	
	SZ	51	52	50	51	48	49	52	33	50	55
30	SV	29	34	12	9	18	6	38	35	42	
	TG <sub>PES</sub>	58	59	58	54	54	60	63	64	64	68
35	TG <sub>PL</sub>	55	56	56	50	51	56	60	61	61	65
	I10'	160	160	160	160	160	160	160	160	<10	<10
	I20'	160	160	160	160	160	160	160	160	<10	<10
40	E10'	10	10	4.3	10	7.2	4.9	10	10	<1	<1
	E20'	10	10	5.6	10	8.8	5.9	10	10	<1	<1
45	VERL	3-4	4	2	1-2	2-3	1-2	5	2	3	3
	QUV	710	595	700	790	750	760	870	330	790	1800

1) Carboxylfunktionelles Acrylatharz der Fa. SC Johnson Polymer,  
USA

Angaben in Mol-%

## 55 Bestandteile und Prüfkenngrößen

TPS = Terephthalsäure  
IPS = Isophthalsäure

## EP 0 649 890 A2

- ADI = Adipinsäure  
 CHDS = Cyclohexandicarbonsäure  
 TMA = Trimellithsäureanhydrid  
 NPG = Neopentylglykol  
 5 EG = Ethylenglykol  
 HD = Hexandiol -1,6  
 C<sub>12-14</sub> Diol = techn. Gemisch  
 TMP = Trimethylolpropan  
 SZ = Säurezahl (mg KOH/g)  
 10 SV = Schmelzviskosität bis 160 °C (JCJ-Platte/Kegel) in Pa.s  
 T<sub>g</sub>PES = Glasumwandlungstemperatur PES  
 T<sub>g</sub>PL = Glasumwandlungstemperatur von Pulverlack  
 I 10' = Impact, reverse; inch pound (ASTM D 2794)  
 I 20' = - " -  
 15 E 10' = Erichsentiefung, mm (DIN 53 156)  
 E 20' = - " -  
 VERL = Visuelle Verlaufsbeurteilung: 1 bis 5 (1 = bester Verlauf)  
 QUV = Schnellbewitterungstest (Atlas QUV-Gerät) UVB Belichtung in Stunden bis zu 50 % Restglanz
- 20 Aus dem Vergleich der Beispiele 1 bis 19 ist sehr gut erkennbar, dass die Zielsetzung der Erfindung, nämlich die Bereitstellung eines epoxidfreien und damit eines toxikologisch unbedenklichen Beschichtungssystems mit sehr guter Witterungsbeständigkeit, genügender Lagerstabilität sowie sehr guten Verlauf- und mechanischen Eigenschaften besonders durch Beispiele 1, 13 und 14 optimal in einem Produkt erreicht wird. Im weiteren ist aus den Vergleichsbeispielen 2 und 3 zu ersehen, dass bereits ein Anteil von nur 10
- 25 Mol% einer aromatischen Dicarbonsäure, z.B. Terephthalsäure, eine deutliche Verschlechterung der UVB-Beständigkeit verursacht.
- Vergleichsbeispiel 18 enthält ein carboxylfunktionelles Polyesterharz nach dem Stand der Technik, für welches neben einem sehr hohen Isophthalsäureanteil und etwa 10 Mol-% Cyclohexandicarbonsäure als Vernetzer Triglycidylisocyanurat gemäss DE 40 32 855 vorgeschlagen wird. Obwohl dieses Poly-esterharz
- 30 sehr gute Voraussetzungen für eine hohe Witterungsbeständigkeit aufweist, sind bei Verwendung der toxikologisch unbedenklichen Vernetzer-Komponente Primid XL-552 die lacktechnischen Eigenschaften völlig ungenügend. Es war daher überraschend und nicht voraussehbar, dass die erfindungsgemässen speziellen carboxylfunktionellen Polyesterharze mit ihren hohen Isophthalsäureanteilen in Kombination mit Primid XL-552 neben der sehr guten Witterungsbeständigkeit auch ausgezeichnete lacktechnische Eigen-
- 35 schaften aufweisen.
- In Vergleichsbeispiel 19 wird ein carboxylgruppenfunktionelles Acrylatharz der Firma SC Johnson Polymer, USA, mit Primid XL-552 als Vernetzer beschrieben. Dieses System weist die für Acrylatharze bekannte sehr gute Witterungsbeständigkeit auf, ist jedoch lacktechnisch völlig ungenügend.
- Somit vereinigt keines der Vergleichsbeispiele 18 und 19 die Zielsetzung der vorliegenden Erfindung,
- 40 nämlich toxikologische Unbedenklichkeit bei sehr guter Witterungsbeständigkeit, guten lacktechnischen Eigenschaften und guter Lagerstabilität.

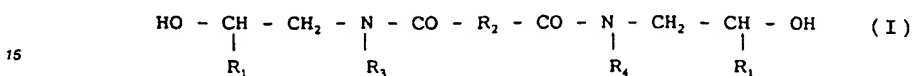
## Patentansprüche

- 45 1. Wärmehärtbares epoxidgruppenfreies Beschichtungssystem auf Basis von carboxylfunktionellen Polyesterharzen und  $\beta$ -Hydroxyalkylamiden sowie gegebenenfalls weiteren üblichen Additiven, wobei das Beschichtungssystem als Bindemittelharz (a) mindestens einen gesättigten Polyester mit einer Säurezahl von 15 bis 75 mg KOH/g, einer OH-Zahl von maximal 10 mg KOH/g und einer Glasumwandlungs-
- 50 - 80 bis 100 Mol-% Isophthalsäure, die durch 0 bis 20 Mol-% einer oder mehrerer weiteren Dicarbonsäuren aus der Gruppe aliphatischer Dicarbonsäuren und cycloaliphatischer Dicarbonsäuren, bezogen auf die Gesamtmenge der Dicarbonsäure, ersetzt sein kann, und
- aliphatischen Diolen, welche, bezogen auf die Gesamtmenge der Dirole, zu 0 bis 10 Mol-% aus mindestens einem linearen aliphatischen Diol mit mindestens 4 C-Atomen, zu mindestens 50 Mol-
- 55 % aus mindestens einem verzweigten aliphatischen Diol mit mindestens 4 C-Atomen, zu maximal 50 Mol-% aus mindestens einem Diol aus der Gruppe linearer aliphatischer Dirole mit weniger als 4 C-Atomen und/oder cycloaliphatischen Diolen bestehen,

## EP O 649 890 A2

- sowie, bezogen auf die Gesamtmenge von Dicarbonsäuren und Diolen, aus 2 bis 8 Mol-% mindestens eines Monomers mit einer Funktionalität von mindestens 3, aufgebaut ist, und als Vernetzer (b) mindestens ein Hydroxyalkylamid mit mindestens zwei Hydroxyalkylamidgruppen, enthält.

- 5
2. Beschichtungssystem gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass pro Carboxylgruppe im Bindemittelharz (a) zwischen 0,5 und 1,5  $\beta$ -Hydroxyalkylamid-Gruppen des Vernetzers (b) zur Verfügung stehen.
- 10 3. Beschichtungssystem gemäss Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Vernetzer b) ein polyfunktionelles  $\beta$ -Hydroxyalkylamid der allgemeinen Formel (I) ist,



in der

- 20  $\text{R}_1$  gleiche oder verschiedene Alkylreste mit 1 bis 4 C-Atomen oder Wasserstoff,  
 $\text{R}_2$  ein aliphatischer, cycloaliphatischer, araliphatischer oder aromatischer Rest,  
 $\text{R}_3$  und  $\text{R}_4$



Wasserstoff oder gleiche oder unterschiedliche Alkylreste mit 1 bis 4 C-Atomen sind.

- 30 4. Beschichtungssystem gemäss Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass die weitere Dicarbonsäure eine aliphatische Dicarbonsäure mit 6 bis 12 C-Atomen, bevorzugt Adipinsäure, Azelainsäure, Sebazinsäure und Dodecandisäure oder eine cycloaliphatische Dicarbonsäure mit 8 bis 22 C-Atomen, bevorzugt Cyclohexandicarbonsäure.
- 35 5. Beschichtungssystem gemäss Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass das lineare aliphatische Diol mit mindestens 4 C-Atomen ein Diol mit 4 bis 22 C-Atomen ist, wobei Hexandiol-1,6 und/oder Diole mit 12 bis 20 C-Atomen, ganz besonders solche mit 13 bis 15 C-Atomen bevorzugt sind.
- 40 6. Beschichtungssystem gemäss Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass das verzweigte aliphatische Diol Dimethyl-1,3-propandiol ist.
- 45 7. Beschichtungssystem gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Monomere mit mindestens 3 funktionellen Gruppen ausgewählt ist aus der Gruppe der Polycarbonsäuren, deren Anhydride und Polyole.
8. Beschichtungssystem gemäss Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil der Monomeren mit mindestens 3 funktionellen Gruppen zwischen 3 und 6 Mol-% liegt.
- 50 9. Beschichtungssystem gemäss einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil der linearen aliphatischen Diole mit mindestens 4 C-Atomen mindestens 2 Mol-%, bevorzugt 3 bis 7 Mol-% beträgt.
- 55 10. Beschichtungssystem gemäss Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Vernetzer (b) Bis [N,N' - di ( $\beta$ -hydroxyethyl)] - adipamid oder Bis [N,N' - di ( $\beta$ -hydroxypropyl)] - adipamid ist.
11. Verfahren zur Herstellung von wärmehärtbaren, epoxidgruppenfreien Beschichtungssystemen auf Basis von carboxylfunktionellen Polyesterharzen, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponenten a), b) und

**EP 0 649 890 A2**

gegebenenfalls weitere übliche Additive des Beschichtungssystems gemäss Anspruch 1 bis 10 in der Schmelze bei 80 bis 130 °C gemischt, ausgetragen, granuliert, gemahlen und auf eine Korngrösse von kleiner als 90 µm abgesiebt werden.

- 5    12. Verwendung des Beschichtungssystems gemäss den Ansprüchen 1 bis 10 zur Herstellung von Pulverlacken mit besonders guter Witterungsbeständigkeit und sehr guten lacktechnischen Eigenschaften sowie ausgezeichneten Verlaufseigenschaften und guter Lagerstabilität.
- 10    13. Verwendung des Beschichtungssystems gemäss den Ansprüchen 1 bis 10 zur Herstellung von Schutzschichten nach dem triboelektrischen oder dem Corona-Pulversprühverfahren oder dem Wirbelsinterverfahren.
14. Schutzschicht, herstellbar aus dem Beschichtungssystem gemäss den Ansprüchen 1 bis 10.

15

20

25

30

35

40

45

50

55